

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **79100784.2**

⑤ Int. Cl.²: **C 08 J 3/10, C 09 D 3/36,**
B 05 D 7/16

⑱ Anmeldetag: **15.03.79**

⑳ Priorität: **27.04.78 AT 3022/78**

⑦ Anmelder: **VIANOVA KUNSTHARZ**
AKTIENGESELLSCHAFT, A-8402 Werndorf (AT)

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **14.11.79**
Patentblatt 79/23

⑦ Erfinder: **Zima, Herbert, Dr., Eichenweg 7, A-8042**
Graz (AT)
Erfinder: **Dworak, Gert, Dr., Dr.-Robert-**
Grafstrasse 25/9, A-8010 Graz (AT)

㉒ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT SE**

⑦ Vertreter: **Müller, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing. et al, Lucile-**
Grahn-Strasse 38/II, D-8000 München 80 (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von wässrigen Überzugsmittlemulsionen.**

⑤⑦ Es werden wäßrige Überzugsmittel für den Auftrag durch ein chemisches Niederschlagsverfahren auf Metall hergestellt. Die Produkte sind Emulsionen auf der Basis von Addukten α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren an Homo- und/oder Copolymerisate von Alkandienen, beispielsweise Butadien oder Pentadien, mit einem Säuregehalt des Adduktes entsprechend 12,5–25 Gew.% Maleinsäureanhydrid. Die Anhydridstrukturen können gegebenenfalls durch Hydrolyse oder Halbesterbildung geöffnet werden. Die Emulgierung in Wasser erfolgt in Gegenwart anionischer, gegebenenfalls anteilig nicht ionischer Emulgatoren. Das bei der Herstellung des Harzes mitverwendete organische Lösungsmittel wird gleichzeitig teilweise oder vollständig entfernt. Die Produkte können mit zusätzlichen Härtungskomponenten oder anderen Harzen emulgiert werden. Zur Auslösung der Koagulation beim Auftragsverfahren werden entsprechende Reagenzien, wie Fluorwasserstoffsäure oder Eisen-(III)-salze verwendet. Die Emulsionen eignen sich auch zur Herstellung von Überzugsmitteln, auch lufttrocknenden, die für konventionelle Auftragsarten geeignet sind. Die Emulsionen ergeben in jedem Fall Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften.

EP 0 005 158 A2

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmittel-
emulsionen.

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln auf der Basis von wäßrigen Emulsionen von Addukten α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren an Polymerisate von Dienen. Die erfindungsgemäßen Emul-
- 5 sionen können zur Herstellung von Überzügen, insbesondere zur Ausbildung von korrosionsfesten Überzügen auf metallischen Oberflächen durch Eintauchen der Metalloberflächen in die sauren wäßrigen Emulsionen Verwendung finden.
- 10 Es ist bekannt, daß wasserlösliche Bindemittel auf der Grundlage von Dienpolymerisaten wegen der Unverseifbarkeit und Korrosionsbeständigkeit dieser Rohstoffkomponente große Bedeutung für die Herstellung von Grundierungen, die durch das Elektrotauchlackierverfahren aufgebracht
- 15 werden, erlangt haben.

Aus den FR-PSen 1,467,595 und 1,509,692 ist es bekannt, Polymerisate von Dienen, insbesondere von Butadien, mit Maleinsäureanhydrid umzusetzen, und die anfallenden Reak-

20 tionsprodukte nach Neutralisation mit Basen in eine wasserlösliche Form zu bringen.

In den AT-PSen 289,269; 295,692; 303,920 werden wasserlösliche Überzugsmittel beschrieben, die Kombinationen

25 von gegebenenfalls partiell veresterten Addukten des

Maleinsäureanhydrids mit Dien-Polymerisaten und Kondensa-
tionsprodukten von Formaldehyd und Phenolcarbonsäuren und
Phenolen, sowie gegebenenfalls Polyhydroxylverbindungen
mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, darstellen. Ein anderer
5 Vorschlag wurde in der DE-OS 2,016,223 veröffentlicht.
Dabei werden die Dienpolymerisate in Mischung mit natür-
lichen Ölen mit Maleinsäureanhydrid zu Polycarbonsäurehar-
zen umgesetzt. Eine ähnliche Vorgangsweise unter Benutzung
anderer α, β -ungesättigter Dicarbonsäuren wird in der US-
10 PS 3,489,704 beschrieben.

Aus einer Anzahl von Literaturstellen, wie z. B. der
US-PS 3,592,699, der DE-OS 26 12 995 sowie den GB-PSen
1,099,461, 1,241,991, 1,312,097, 1,349,826, 1,349,827
15 und 1,356,215 ist es ferner bekannt, aus sauren Latex-
bädern Überzüge auf Metalloberflächen, insbesondere auf
Eisenoberflächen dadurch abzuscheiden, daß man die gerei-
nigte Eisenoberfläche in eine etwa 10%ige Polymerdisper-
sion taucht, die Fluorwasserstoffsäure als Ätzmittel für
20 die Eisenoberfläche und ein Oxydationsmittel und/oder ein
Eisen-(III)-salz enthält. Die vorhandenen bzw. sich bil-
denden Eisen-(III)-Ionen bewirken eine Fällung des Latex
auf der Eisenoberfläche.

25 In diesen Literaturstellen werden als Überzugsmittel
Polymerdispersionen (Latices) auf der Basis von Styrol-
Butadiencopolymeren, Acrylcopolymeren, Vinylchloridpoly-
meren, Polyäthylen und Poly-Tetrafluoräthylen vorgeschla-
gen. Wesentliche Nachteile dieser Gruppe von Bindemitteln,
30 sowohl für das beschriebene Niederschlagsverfahren, als
auch bezüglich der Eigenschaften der erzielten Überzüge,
liegen in der schnell zunehmenden Dicke der Beschichtung
bei längerer Eintauchzeit des Substrats in das Beschich-
tungsbad sowie in der mangelnden Überlackierbarkeit,
35 d. h. einer mangelhaften Haftfestigkeit der auf solchen
Schichten applizierten weiteren Lackschichten sowie einem
relativ geringen Korrosionsschutz.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kunstharzemulsionen, die gegenüber solchen Polymerisatdispersionen wesentliche technische Vorteile bieten, und zwar die einwandfreie Möglichkeit zur Überlackierung der Beschichtung,
5 einen gegenüber den Latex-Dispersionen wesentlich verbesserten Korrosionsschutz und das Wegfallen der sonst notwendigen Chromsäurebehandlung. Überdies kann die Menge an mittelbaren oder unmittelbaren Koagulationsmitteln beim chemischen Niederschlagsverfahren wesentlich ver-
10 mindert werden.

Die Bedeutung dieser Vorteile liegt für den Fachmann auf der Hand. Die Überlackierbarkeit, d. h. die einwandfreie Haftung der nächsten Lackschicht, ist eine grundsätzliche
15 Voraussetzung für die Verwendung von Überzugsmitteln als Grundierung und damit als erste und für den Korrosionsschutz wesentliche Schicht eines mehrschichtigen Lackaufbaues. Über die Bedeutung eines verbesserten Korrosionsschutzes braucht heute kein Wort verloren zu werden. Der
20 Wegfall einer nachträglichen Behandlung der Beschichtung mit Chromsäure stellt, ebenso wie die Verminderung der notwendigen Zusätze, einen wesentlichen Schritt in bezug auf eine Vereinfachung, eine Verbilligung und eine Verbesserung in ökologischer Hinsicht dar.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Überzugsmittelemulsionen auf der Basis von Addukten α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren an Polymerisate von Dienen, welche insbesondere durch ein chemisches
30 Niederschlagsverfahren aus den säurehaltigen Emulsionen auf metallische Substrate niedergeschlagen werden können, ist dadurch gekennzeichnet, daß man Addukte α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren an Homopolymerisate von Alkandienen und/oder Copolymerisate dieser Alkandiene
35 mit anderen Monomeren mit einem Säuregehalt entsprechend

12,5 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (bezogen auf das Addukt), nach Öffnung gegebenenfalls vorliegender Anhydridstrukturen durch Hydrolyse oder Halbesterbildung mit Alkoholen, gegebenenfalls in Gegenwart anionischer, sowie
5 gegebenenfalls anteilig nichtionischer Emulgatoren unter gleichzeitiger teilweiser oder vollständiger Entfernung der organischen Lösungsmittel, in Wasser emulgiert.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Addukte
10 von α,β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren an Polymerisate von Dienen ist ebenso wie die dafür einsetzbaren Rohstoffe prinzipiell aus der Literatur bekannt. Für die Addukte, welche für das vorliegende Verfahren eingesetzt werden, sind jedoch zur Erzielung optimaler Ergebnisse
15 gewisse Auswahlprinzipien einzuhalten.

Aus der Reihe der Alkandienpolymerisate werden zur Erzielung optimaler Ergebnisse solche eingesetzt, welche bezüglich ihrer Mikrostruktur und ihres Molekulargewichts
20 folgende Kriterien erfüllen:

50 - 100 % 1,4-cis-Doppelbindungen

50 - 0 % 1,4-trans-Doppelbindungen

20 - 0 % 1,2-Vinyl-Doppelbindungen

Molekulargewicht: 500 - 10.000, vorzugsweise 1000 bis
25 5000. Im einzelnen zählen zu dieser Produktgruppe Homopolymerisate oder Copolymerisate des Butadiens und Pentadiens, wobei die Copolymerisate überwiegend aus den genannten Alkandienen aufgebaut sind. Cyclodiene, wie Cyclopentadienpolymerisate oder Gemische verschiedener
30 adduzierfähiger Kohlenwasserstoffharze können ebenfalls im untergeordneten Maße zur Herstellung der erfindungsgemäßen Adduktemulsionen herangezogen werden.

Die "Adduktstärke", d. h. das Verhältnis zwischen Carbonsäure und Dienpolymerisat liegt bei Verwendung von
35

Maleinsäureanhydrid als dienophiler Komponente zwischen 1 : 3 und 1 : 7, entsprechend einem Anteil von 25 bis 12,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, bezogen auf das Gesamtprodukt. Bei Verwendung anderer Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Itaconsäure, u. a. kann der resultierende Säurezahlbereich als Kriterium angesehen werden. Die Herstellung der Addukte erfolgt bei Temperaturen zwischen 180 und 220°C in Gegenwart von Inhibitoren, wie Diphenyl-p-phenylendiamin oder 2,2'-methyl-bis-6-tert.-butyl-4-methyl-phenol und unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff. In allen Fällen wird eine praktisch vollständige Bindung der Carbonsäure angestrebt. Bei Verwendung von Carbonsäureanhydriden erfolgt anschließend, gegebenenfalls in Gegenwart möglichst geringer Mengen anhydridinertter Lösungsmittel, eine Öffnung des Anhydridringes durch Wasser und/oder unter Partialesterbildung mit Alkoholen.

Zur besseren Handhabung können die Addukte anschließend mit weiteren Lösungsmitteln verdünnt werden, wobei gegebenenfalls diese Lösungsmittel bei der Emulgierung wieder abdestilliert werden. Geeignete Lösungsmittel zum Verdünnen der Addukte sind solche, deren Siedepunkt unterhalb dem des Wassers liegt oder die mit Wasser Azeotrope bilden, deren Siedepunkte unter dem des Wassers liegen, wie beispielsweise Äthylacetat, Methyläthylketon, aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel und Aromaten wie Benzol und Toluol.

Die Emulgierung der Addukte kann in verschiedener Weise erfolgen: So kann beispielsweise die Lösung eines Adduktes der erwärmten Flotte, welche das Wasser und den Emulgator enthält, langsam unter Rühren zugegeben werden, wobei das Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Vakuum, laufend abdestilliert wird. Nach Beendigung des Zulaufes wird das restliche Lösungsmittel durch Destillation voll-

ständig entfernt und die Dispersion unter Rühren abgekühlt.
Man erhält dabei sehr stabile Dispersionen.

- Eine andere Möglichkeit, die Addukte in wäßrige Disper-
sionen überzuführen, besteht darin, daß man das Addukt
mit dem Emulgator vermischt, erwärmt und das Wasser unter
Rühren zulaufen läßt. Weiters kann man den Emulgator in
Wasser lösen und dem erwärmten Addukt unter Rühren zuge-
ben. Ebenso kann Addukt, Emulgator und Wasser in das Rühr-
werk eingefüllt und unter Rühren bis zur vollständigen Emul-
gierung erwärmt werden. Vorteilhafterweise wird auch in
diesen Fällen das Lösungsmittel soweit wie möglich wieder
aus der Emulsion entfernt.
- 15 Für die Dispergierung geeignete anionische Emulgatoren
sind beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Dodecylbenzol-
sulfat und Tridecylalkohol und sulfierte, polyäthoxylier-
te Octylphenole und Nonylphenole. Die Verwendung von
nichtionischen Emulgatoren ist bei der Herstellung der
20 erfindungsgemäßen Emulsionen im allgemeinen nicht not-
wendig. In manchen Fällen werden solche Verbindungen als
Pigmentbenetzungsmittel bei der Formulierung von Lacken
eingesetzt.
- 25 Für den Einsatz zur Beschichtung metallischer Substrate
nach dem chemischen Niederschlagsverfahren werden die
Adduktemulsionen mit den Reagenzien versetzt, durch wel-
che die Abscheidung der Emulsionen auf dem Substrat ausge-
löst wird. Im allgemeinen handelt es sich dabei um ver-
30 dünnte wäßrige Lösungen von Fluorwasserstoffsäure in
Kombination mit Salzen mehrwertiger Metalle, insbesondere
Eisen-(III)-salzen. Im Vergleich zu den Produkten des
Standes der Technik kann die Menge der die Abscheidung
auslösenden Reagenzien in den erfindungsgemäßen Über-
35 zugsmittelemulsionen wesentlich vermindert werden. Die
Mindestmenge an diesen Reagenzien liegt bei ca. 0,15 %

bezogen auf das verwendungsfähige Badmaterial, wobei der Anteil an Fluorwasserstoffsäure bis auf 0,003 % vom Badmaterial vermindert werden kann.

- 5 In diese Lösungen werden entfettete und gegebenenfalls nach den verschiedenen Phosphatierungsverfahren vorbehandelte Stahlbleche bzw. andere metallische Substrate, deren Oberflächen unter Bildung von mehrwertigen Metall-
10 eingetaucht. In den üblichen Beschichtungszeiten von 60 bis 180 Sekunden scheiden sich auf dem Substrat Filme ab, welche nach Spülen mit Wasser bei Temperaturen zwischen 160 und 190°C thermisch vernetzt werden. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Überzüge weisen Schichtstär-
15 ken zwischen 10 und 30 µm auf.

- In einer besonderen Ausführungsform des Beschichtungsverfahrens werden dem Emulsionsbad andere Harze zugesetzt bzw. zusammen mit dem Dienaddukt emulgiert. Be-
20 sonders interessante Ergebnisse werden erhalten, wenn man zusammen mit dem Addukt als weitere Komponente 1 bis 50 Gew.-% eines niedrigmolekularen Polydienöls, dessen olefinische Doppelbindungen teilweise nach üblichen Ver-
fahren epoxidiert sind, emulgiert. Durch diese Maßnahme
25 wird die Schichtausbildung bei der Abscheidung nach dem chemischen Niederschlagsverfahren wesentlich beeinflusst, wodurch nach dem Einbrennen gleichmäßige Filme mit günstigen Schichtstärken entstehen.

- 30 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Überzugsmittel - ohne die für das chemische Niederschlagsverfahren notwendigen Zusätze - auch für konventionelle Auftragsverfahren, wie Tauchen, Spritzen, Fluten, Walzen etc. gegebenenfalls unter Mitverwendung von Vernetzungsmitteln wie Phenol- oder Aminoharzen, verwendet werden.
35 Für alle Applikationen können in den Bindemitteln die

für die Applikationsverfahren brauchbaren Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe dispergiert werden. Obwohl bevorzugt eine thermische Vernetzung zur Filmbildung herangezogen wird, können unter Verwendung der bekannten Trocknungs-
5 katalysatoren auch lufttrocknende Überzugsmittel formuliert werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben in den Beispielen, soferne
10 nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozente; Teile sind Gewichtsteile.

Herstellung der in den Beispielen verwendeten Addukte

15 A 1: 500 g eines flüssigen Polybutadiens mit einer Viskosität von 30 ± 10 % mPa.s/20°C (DIN 53 015), einer Jodzahl von etwa 450 (ASTM D 2078) und einer Mikrostruktur von etwa 80 % 1,4-cis-, 19 % 1,4-trans- und 1 % 1,2-vinyl-Anteilen, 0,1 g Diphenyl-p-phenylendiamin und 100 g
20 Maleinsäureanhydrid werden in einem Dreihalskolben unter Rühren, Rückflußkühlung und Inertgaszufuhr in ca. 3 Stunden auf 200°C erwärmt. Nach etwa 4 Stunden Reaktionsdauer bei 200°C ist kein freies Maleinsäureanhydrid mehr nachweisbar. Man kühlt auf 90°C, hydrolysiert
25 mit 30 g Wasser und verdünnt mit 400 g Äthylacetat auf einen Festkörpergehalt von 60 %. Die Säurezahl beträgt 160 - 180 mg KOH/g.

A 2: 600 g eines flüssigen Butadienhomopolymeren mit
30 einer Viskosität von 750 ± 10 % mPa.s/20°C (DIN 53 015), einer Jodzahl von etwa 450 (ASTM D 2078) und einer Mikrostruktur von etwa 70 % 1,4-cis-, 28 % 1,4-trans- und 2 % 1,2-vinyl-Anteilen, 0,1 g Diphenyl-p-phenyldiamin und 100 g Maleinsäureanhydrid werden in einem Dreihalskol-
35 ben unter Rühren, Rückflußkühlung und Inertgaszufuhr in ca. 3 Stunden auf 200°C erwärmt. Nach 4 Stunden Reak-

tionsdauer bei 200°C ist kein freies Maleinsäureanhydrid mehr nachweisbar. Man kühlt auf 90°C, hydrolysiert mit 30 g Wasser und verdünnt mit 167 g Äthylacetat auf 80 %. Die Säurezahl (berechnet auf Festharz) beträgt 140 - 160
5 mg KOG/g.

A 3: 400 g eines flüssigen Polybutadiens, wie es in A 2 eingesetzt wird, 0,1 g Diphenyl-p-phenylendiamin und 100 g Maleinsäureanhydrid werden in einem Dreihalskolben unter
10 Rühren, Rückflußkühlung und Inertgaszufuhr in ca. 3 Stunden auf 200°C erwärmt. Nach 4 Stunden Reaktionsdauer bei 200°C ist kein freies Maleinsäureanhydrid mehr nachweisbar. Man kühlt auf 90°C, hydrolysiert mit 30 g Wasser und verdünnt mit 210 g Toluol auf 70 %. Die Säurezahl (berechnet
15 auf Festharz) beträgt 180 - 210 mg KOH/g.

Beispiel 1: In einen mit Rührer Zutropftrichter, Thermometer, Wasserabscheider, Kühler und Inertgaszufuhr ausgestatteten Kolben gibt man eine Lösung von 2,5 Teilen Natriumlaurylsulfat in 280 Teilen Wasser. Der Zutropftrichter wird mit 240 Teilen einer 50 % Harz enthaltenden
20 Lösung des Adduktes A 1 in Äthylacetat beschickt.

Man erwärmt die Flotte im Kolben auf 80°C und läßt die
25 Harzlösung im Verlauf von 2 Stunden unter Rühren zulaufen, wobei man das miteingebrachte Äthylacetat laufend möglichst schnell abdestilliert. Nach beendetem Zulauf wird der Rest des Äthylacetats und etwas Wasser abdestilliert und die Emulsion unter Rühren abgekühlt. Sie hat
30 einen Festgehalt von ca. 32 % und eine Teilchengröße von durchschnittlich 1 - 2 µm.

Beispiel 2 : In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 7,5 Teilen Natriumlaurylsulfat in
35 1500 Teilen Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. In den Zutropftrichter gibt man eine Mischung aus 667 Teilen

des Adduktes A 1, 100 Teilen eines epoxidierten Polybutadiens (siehe unten) und 483 Teilen eines Benzinkohlenwasserstoffes mit einem Siedebereich zwischen 80 - 120°C und läßt diese Mischung innerhalb von ca. 2 Stunden unter
5 Rühren in die Vorlage laufen, während man die Lösungsmittel und etwas Wasser abdestilliert.

Man erhält eine sehr stabile, koagulatfreie Emulsion mit ca. 30 % Festgehalt und einer Teilchengröße von max.
10 0,5 µm. Das in diesem Beispiel eingesetzte epoxidierte Polybutadien weist einen Epoxidsauerstoffgehalt von ca. 8 % auf. Das Polybutadien hatte eine Viskosität von 750 ± 10 % mPa.s (20°C/DIN 53 015), eine Jodzahl von 450 ± 5 % (ASTM D 2078) sowie eine sterische Zusammensetzung
15 von ca. 72 % 1,4-cis-Doppelbindungen, ca. 27 % 1,4-trans-Doppelbindungen und ca. 1 % vinyl-Doppelbindungen.

Beispiel 3 : In ein Rührwerk füllt man 100 Teile Addukt A 2, 1,5 Teile Natriumlaurylsulfat und 240 Teile Wasser.
20 Man erwärmt unter Rühren, wobei eine feinteilige ca. 30%ige Emulsion entsteht.

Beispiel 4 : In einem Rührwerk mischt man 100 Teile Addukt A 3 mit 1,5 Teilen Natriumlaurylsulfat, erwärmt
25 die Mischung und läßt 240 Teile heißes Wasser zulaufen, wobei man gleichzeitig Toluol und etwas Wasser abdestilliert. Man erhält eine ca. 30%ige Emulsion.

Beispiel 5 : In ein Rührwerk füllt man 100 Teile eines
30 wie Addukt A 1 hergestellten, jedoch nicht mit Äthylacetat verdünnten Adduktes, 2,4 Teile Dodecylbenzolsulfonat und 240 Teile Wasser. Man erwärmt unter Rühren bis sich eine ca. 30%ige Emulsion gebildet hat.

Anwendung der erfindungsgemäßen Emulsionen für das
chemische Niederschlagsverfahren

I) Aus der nach Beispiel 1 hergestellten Emulsion wird ein
5 Tauchbad bereitet, indem man in 100 Teile einer wäßri-
gen Lösung von Fluorwasserstoffsäure und Eisen-(III)-
fluorid, die 0,5 % Fluorwasserstoffsäure und 0,5 % an
Eisen-(III)-fluorid enthält, 50 Teile der 30%igen
Emulsion unter intensiver Rührung einträgt. In dieses
10 Bad taucht man unter schwacher Bewegung der Flüssig-
keit ein gereinigtes und entfettetes Eisenblech. Bei
einer Eintauchzeit von 90 - 300 Sekunden scheidet sich
auf dem Blech ein Überzug ab, dessen Dicke auch bei
längerem Eintauchen nicht mehr zunimmt. Das beschich-
15 tete Blech wird mit deionisiertem Wasser gespült und
30 Minuten bei 170°C eingebrannt. Die Trockenfilm-
stärke beträgt 10 - 12 μm .

II) Man mischt 50 Teile einer 0,25%igen wäßrigen Lösung
20 von Fluorwasserstoffsäure mit 50 Teilen einer 0,25%-
igen wäßrigen Lösung von Eisen-(III)-fluorid und
rührt in diese Mischung 50 Teile einer nach Beispiel
2 hergestellten 30%igen Emulsion ein. In dieses Bad
taucht man unter schwacher Bewegung der Flüssigkeit
25 ein gut gereinigtes und entfettetes Eisenblech.

Es scheidet sich bei einer Eintauchzeit von 30 Se-
kunden ein 15 - 18 μm starker und bei 90 Sekunden
Tauchzeit ein 25 - 30 μm starker Kunstharzüberzug
30 auf dem Blech ab. Der Überzug wird mit deionisiertem
Wasser gespült und 15 Minuten bei 180°C eingebrannt.
Die im Salzsprühtest gemäß ASTM B 117-64 belasteten
Bleche zeigen nach 400 Stunden am Kreuzschnitt eine
Unterwanderungszone von 8 mm Breite.

- III) In 100 Teilen eines Tauchbades, hergestellt aus einer Emulsion gemäß Beispiel 2, das 0,003 % Fluorwasserstoff, 0,157 % Eisen-(III)-fluorid und 10 % emulgiertes Kunstharz enthält, dispergiert man 16,5 Teile einer 30%igen Rußdispersion, die 4 % eines nichtionischen Emulgators enthält (~~Derusol A-300~~). In dieses Bad taucht man zinkphosphatierte bzw. eisenphosphatierte Bleche. Bei einer Tauchzeit von 120 Sekunden scheiden sich 20 - 22 μ m starke, gleichmäßig schwarze Überzüge auf den Blechen ab, die nach kurzer Vortrocknung 15 Minuten bei 180°C eingebrannt werden. Die erhaltenen Überzüge sind mit Füller- und Decklackmaterialien auf Lösungsmittel- oder Wasserbasis überlackierbar, ohne daß Haftungsschwierigkeiten beobachtet werden. Sie zeigen eine ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit im Salzsprühtest nach ASTM B 117-64, wobei nach einer Belastungszeit von 500 Stunden bei beiden Vorbehandlungsmethoden eine Unterwanderungszone am Kreuzschnitt von ca. 8 mm Breite beobachtet wird.

Patentansprüche :

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmittel-
emulsionen auf der Basis von Addukten α,β -äthylenisch
5 ungesättigter Carbonsäuren an Polymerisate von Dienen,
welche insbesondere durch ein chemisches Niederschlags-
verfahren aus den säurehaltigen Emulsionen auf metal-
lische Substrate niedergeschlagen werden können,
dadurch gekennzeichnet, daß man Addukte α,β -äthylenisch
10 ungesättigter Carbonsäuren an Homopolymerisate von
Alkandienen und/oder Copolymerisate dieser Alkandiene
mit anderen Monomeren mit einem Säuregehalt entspre-
chend 12,5 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (bezogen
auf das Addukt), nach Öffnung gegebenenfalls vorliegen-
15 der Anhydridstrukturen durch Hydrolyse oder Halbestere-
bildung mit Alkoholen, gegebenenfalls in Gegenwart or-
ganischer Lösungsmittel in Gegenwart anionischer, sowie
gegebenenfalls anteilig nichtionischer Emulgatoren
unter gleichzeitiger teilweiser oder vollständiger
20 Entfernung der organischen Lösungsmittel in Wasser
emulgiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Alkandienpolymerisate solche mit einer
25 Mikrostruktur von 50 - 100 % 1,4-cis-, 0 - 50 % 1,4-
trans- und 0 - 20 % 1,2-vinyl-Konfiguration einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man als Alkandienpolymerisate sol-
30 che mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10.000,
vorzugsweise zwischen 1000 und 5000 einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man als Alkandienpolymerisate
35 solche des Butadiens und/oder Pentadiens einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Mischung mit den Alkandienen untergeordnete Mengen von Cyclodienen und/oder anderen adduzierfähigen Kohlenwasserstoffharzen zur Adduktbildung einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Emulsionen aus Dienpolymerisaten andere Harze als Härtungskomponenten zusetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgierung der Dienpolymerisate in Gegenwart anderer Harze durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit den Dienpolymerisaten epoxidierte Butadienpolymerisate emulgiert.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzugsmittelemulsionen für die Verwendung nach dem chemischen Niederschlagsverfahren mit mindestens 0,15 Gew.-%, bezogen auf das verwendungsfähige Tauchbad, eines oder mehrerer die Koagulation auslösender Reagenzien versetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzugsemulsionen für die Verwendung nach dem chemischen Niederschlagsverfahren mit mindestens 0,003 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure versetzt.